

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-187827

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

C04B 35/66

B22D 41/02

C23C 4/10

F27D 1/16

(21)Application number : 05-333469

(71)Applicant : KUROSAKI REFRACT CO LTD

NIPPON STEEL CORP

HARIMA CERAMIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1993

(72)Inventor : TSUDA HIDEYUKI

MATSUO MASATAKA

MAEDA KAZUO

KAYAMA TSUNEO

TAMEHIRO TAIZO

TAKAHASHI KAZUO

**(54) NONOXIDE THERMAL SPRAY MATERIAL TREATED FOR ANTIOXIDATION, AND THERMAL SPRAY MATERIAL MIXTURE MIXED WITH THAT****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To suppress oxidation of a source material powder and to obtain nonoxide thermal spraying material excellent in corrosion resistance and thermal shock resistance by coating the surface of nonoxide material having a specified grain size with a refractory material, metal or alloy.

**CONSTITUTION:** This nonoxide thermal spraying material consists of one or more kinds of particles having  $\leq 10\text{mm}$  grain size selected from carbon, carbides, nitrides, silicon oxide nitride, sialon, and borides and  $\geq 50\%$  of the surface area of the particle is coated with one or more kinds of refractory material, metal and alloy for oxidation-resistant treatment. The coating material comprising refractory material, metal or alloy is used with a binder such as natural paste, synthetic paste, synthetic resin, oil or coal fraction, hydraulic cement, silicate, and zirconia acetate to cover the monoxide material. A thermal spraying material is obtd. by compounding 5-80wt.% nonoxide thermal spraying material thus treated for antioxidation and the balance refractory particles.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-187827

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/66		W		
B 2 2 D 41/02		A		
C 2 3 C 4/10				
F 2 7 D 1/16		B 7727-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-333469	(71) 出願人	000170716 黒崎窯業株式会社 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月27日	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(71) 出願人	000111683 ハリマセラミック株式会社 兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号
		(72) 発明者	津田 秀行 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎窯業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小堀 益
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐酸化処理した非酸化物系溶射材とそれを混合した溶射材混合物

(57) 【要約】

【目的】 原料粉末の酸化を抑制することによってより耐食性、耐熱衝撃性に優れた溶射材を提供すること。

【構成】 粒度が10mm以下のカーボン、炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の粒子表面に、これらの粒子よりも粒度の小さな耐火材、金属、合金の1種以上をバインダを介して被覆した溶射材用粉末を含有したものとして耐酸化処理した非酸化物系溶射材を得る。また、溶射材用粉末を合計で5～80重量%と、残部が耐火材から構成したものとすることもできる。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒度が10mm以下のカーボン、炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の粒子表面に、表面積の50%以上を耐火材、金属、合金の1種以上を被覆して耐酸化処理した非酸化物系溶射材。

【請求項2】 粒度が10mm以下のカーボン、炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の粒子表面に、表面積の50%以上を天然のり剤、合成のり剤、合成樹脂、石油石炭分留物、水硬性セメント、珪酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硼酸塩、アルミン酸塩、シリカゾル、アルミナゾル、エチルシリケート、ジルコニアアセテート、有機シリケート化合物の1種以上の皮覆層を介して耐火材、金属、合金の1種以上を被覆した耐酸化処理した非酸化物系溶射材。

【請求項3】 粒度が10mm以下のカーボン、炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の粒子表面に、表面積の50%以上を耐火材、金属、合金の1種以上を被覆した耐酸化処理した非酸化物系溶射材を5～80重量%と、残部が耐火材粒子からなる溶射材混合物。

【請求項4】 粒度が10mm以下のカーボン、炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の粒子表面に、表面積の50%以上を天然のり剤、合成のり剤、合成樹脂、石油石炭分留物、水硬性セメント、珪酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硼酸塩、アルミン酸塩、シリカゾル、アルミナゾル、エチルシリケート、ジルコニアアセテート、有機シリケート化合物の1種以上の皮覆層を介して耐火材、金属、合金の1種以上を被覆した耐酸化処理した非酸化物系溶射材5～80重量%と、残部が耐火材粒子からなる溶射材混合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、製鋼容器や熔融金属の精錬用容器等の工業窯炉、及び焼却炉等の耐火ライニングの形成や補修に使用する溶射材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】工業窯炉のライニングの形成や補修に際して、耐火粉末を高温の火炎中で飛行させて溶融吹き付けする、いわゆる溶射法が従来から広く利用されている。

【0003】この溶射法に用いる溶射材料として、たとえば、特公昭58-48510号公報には、従来の $Al_2O_3-SiO_2$ 系の吹き付け補修材が一般に熱衝撃性に劣るため補修面に亀裂や脱落の発生があることに鑑み、炉内を冷却することなく補修できると共に非常に緻密で耐食性、耐熱衝撃性に優れた補修を可能とした、アルミナ等の酸化物系原料粉末が20～70重量%、炭化珪素又は窒化珪素が10～50重量%、及びコークス粉末20～40重量%の混合物からなる溶射材が開示され

2

ている。

【0004】このような組成によって、コークス燃焼用の酸素の一部が炭化珪素又は窒化珪素の表面を酸化させて強固な酸化組織が形成され、耐食性及び耐熱性に優れた溶射補修体が得られるとされている。

【0005】炭化珪素又は窒化珪素の添加は、低熱膨張性のほかに高硬度及び高耐摩耗性を向上させ、また、窒化物珪素の添加も同様に、低熱膨張性のほかに高硬度及び高耐摩耗性を向上させる。

10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、先の公報に記載の溶射材では、原料粉末の粒度は0.1mm以下の粒子が90%以下とすることが好ましいとされており、このような粒度・粒子の関係であれば、粒子の一部又は全てが溶射の熱を受けた段階で全てが酸化されやすい。

【0007】また、先の公報に記載の炭化珪素や窒化珪素の非酸化物を添加するとその一部がアルミナと反応してサイアロン( $Si_3N_4-Al_2O_3$ 系の固溶体)を形成し、一部が窒化珪素結合を形成して強固な結合が得られ、これによって耐食性及び耐熱衝撃性が向上するとされているが、先の粒度・粒子の関係であるとき、添加した炭化珪素や窒化珪素がアルミナと反応する前に酸化されてしまい、強固な組織の生成が阻害されてしまうという問題がある。

【0008】このように、従来の非酸化物を添加した溶射材においては、耐食性及び耐熱性を向上させるために添加した炭化珪素又は窒化珪素等の非酸化物が、溶射の熱を受けた段階において酸化し、これによって、炭化珪素又は窒化珪素の添加効果が充分に得られないという問題がある。

【0009】本発明において解決すべき課題は、原料粉末の酸化を抑制することによってより耐食性、耐熱衝撃性に優れた溶射材を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の耐酸化処理した非酸化物系溶射材は、粒度が10mm以下のカーボン、炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の粒子表面に、表面積の50%以上を天然のり剤、合成のり剤、合成樹脂、石油石炭分留物、水硬性セメント、珪酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硼酸塩、アルミン酸塩、シリカゾル、アルミナゾル、エチルシリケート、ジルコニアアセテート、有機シリケート化合物の1種以上の皮覆層を介して、耐火材、金属、合金の1種以上を被覆したことを特徴とする。

【0011】カーボン等の粒子径は10mm以下である必要があり、これを越えると搬送中にパイプの中で詰まりやすくなって搬送できなくなる恐れがある。

【0012】また、耐火材としては、マグネシア、カルシア、スラグ、アルミナ、シリカ、クロム鉄鉱等の一般に使用されている材料（後述の残部の耐火材料 酸化

50

(3)

3

物)を含む}を用いることができ、また金属、合金としては、Si、Al、Mg、Fe、Cr、Al-Mg、Fe-Cr、Fe-Si、Ca-Si-Mg等の一般に使用されている材料を用いることができる。

【0013】さらに、バインダとしては、デキストリン、デンプン、アラビアゴム、糖蜜、カゼイン、アルギン酸塩等の天然のり剤、セルローズ、PVA等の合成のり剤、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ウレタン樹脂、ポリプロピレン、クマロン樹脂、キシレン樹脂等の合成樹脂、ピッチ、アスファルト、アントラセン油等の石油石灰分留物、ポルトランドセメント、アルミナセメント、バリウムセメント等の水硬性セメント、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸ソーダ等の珪酸塩、リン酸、リン酸ソーダ、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸エステル等のリン酸塩、硫酸塩、硼酸、硼砂、硼酸アンモニウム等の硼酸塩、アルミン酸ソーダ等のアルミン酸塩、シリカゾル、アルミナゾル、エチルシリケート、ジルコニアアセテート、有機シリケート化合物を使用することができる。

【0014】また、粒度が10mm以下のカーボン、炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の粒子表面に、天然のり剤、合成のり剤、合成樹脂、石油石灰分留物、水硬性セメント、珪酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硼酸塩、アルミン酸塩、シリカゾル、アルミナゾル、エチルシリケート、ジルコニアアセテート、有機シリケート化合物の1種以上を被覆した溶射材用粉末を含有したものとすることもできる。

【0015】被覆する面積は酸化防止する効果を得るために表面積の50%以上が必要であり、50%以下では非酸化物系の粉末は酸化される度合いが大きくなり、非酸化物の効果が発揮されず好ましくない。

【0016】溶射材粉末が合計で5重量%未満では、非酸化物による特徴が現れず、また80重量%を越えると、非酸化物は融点或いは分解温度が高いため溶射材の溶融性が低くなり、付着性及び施工体の品質が劣化する。

4

る。

【0017】また、炭化物、窒化物、及び硼化物としては、次表1に記載するものを使用することができる。

【0018】なお、耐酸化処理した非酸化物系溶射材の使用に当たり、被覆層の材質が異なる溶射材を2種以上混合して用いることができる。

【0019】これら溶射材粉末を合計で5～80重量%と、残部の耐火材料とよりなり、残部の耐火材の例として、塩基性のものとして、マグネシア、カルシア、ドロマイト、マグネシアクロム、クロムマグネシア、フォルステライト等のマグネシアーシリカ系、スラグ等がある。これらの場合、耐食性を必要とする場合に効果があり、フォルステライト等はマグネシア等他の塩基耐火材料程耐食性は強くないが、熱損失を小さくする効果を上げるのによい。

【0020】また、中性耐火材の例として、アルミナ；ムライト、カイヤナイト、シリマナイト等のアルミナーシリカ系；マグネシアアルミナ等のスピネル系；コーゼルライト；クロム鉄鉱等がある。これらの場合、耐食性と耐スポール性を兼ね備える。コーゼルライトは低膨張性を付与するものとしてよい。

【0021】さらに、酸性耐火材料の例として、熔融シリカ、石英、珪石等のシリカ系；粘土、シャモット、ロー石等のシリカーアルミナ系；ジルコニア；ジルコン等がある。珪石は高温耐摩耗性、ジルコニアは耐食性、ジルコンは耐食性、耐スポール性の効果を付与するものとしてよい。

【0022】以上の耐火材料は、作業条件及び被溶射体を考慮して、1種又は2種以上を使用する。これは、また、塩基性耐火材料、中性耐火材料、酸性耐火材料の1種又は2種以上とも組合わせて使用することを含めたものであり、これによりお互いの特徴を付与或いは欠点を補うために使用して溶射材とすることができる。

【0023】

【表1】

30

(4)

	炭化物	窒化物	硼化物
Si, C, N	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> サイアロン 酸窒化珪素	BN, B <sub>4</sub> C
Ti	TiC	TiN	TiB <sub>2</sub>
Zr	ZrC	ZrN	ZrB <sub>2</sub>
Hf	HfC	HfN	HfB <sub>2</sub>
V	VC	VN	VB <sub>2</sub>
Nb	NbC	NbN	NbB <sub>2</sub> , NbB, Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Nb <sub>5</sub> B <sub>4</sub>
Ta	TaC	TaN	TaB <sub>2</sub> , TaB, Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Ta <sub>5</sub> B <sub>4</sub>
Cr	Cr <sub>3</sub> C	Cr <sub>2</sub> N	CrB, Cr <sub>2</sub> B, Cr <sub>3</sub> B <sub>2</sub> Cr <sub>5</sub> B <sub>4</sub> , CrB <sub>2</sub>
Mo	Mo <sub>2</sub> C	ZrN	ZrB <sub>2</sub>
W	WC		WB, W <sub>2</sub> B, W <sub>3</sub> B <sub>2</sub>
Ca			CaB <sub>6</sub>

【0024】

【作用】炭化物、窒化物、酸窒化珪素、サイアロン、硼化物から選択した1種以上の非酸化物材料の粒子表面に耐火材、金属、合金の1種以上を被覆することにより、非酸化物材料は溶射の熱を直接受けないため酸化されることはなく、被覆した耐火材が熱を受けて溶融し、残部の耐火材と結合する。このため、耐火材どうしの結合となり強固な結合が得られる。

【0025】また、粒子表面に天然のり剤等を被覆することによっても、非酸化物材料は溶射の熱を直接受けないため酸化されることはなく、被覆した天然のり剤等が熱を受けて溶融し、残部の耐火材と結合する。

【0026】なお、本発明の効果を阻害しない範囲で、コークス粉、各種金属粉、スラグ粉及びその他の耐火粉末を適量添加してもよい。

【0027】

【実施例】粒度が10mm以下の非酸化物を85～95重量％、被覆材料（耐火材又は金属又は合金）を5～10重量％、バインダを1～10重量％を配合し、ミキサーで10分間混合し、混合粉体を110℃で2時間乾燥させた後、10mmの篩に通した。バインダーとしては、天然のり剤、合成のり剤、合成樹脂、石油石灰分留物、水硬性セメント、珪酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硼酸塩、アルミン酸塩、シリカゾル、アルミナゾル、エチル

20 シリケート、ジルコニアアセテート、有機シリケート化合物の1種以上を用いて粒子を被覆した。

【0028】また、被覆方法の他の例として、粒度が10mm以下の非酸化物を85～95％、被覆材料（天然のり剤、合成のり剤、合成樹脂、石油石灰分留物、水硬性セメント、珪酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硼酸塩、アルミン酸塩、シリカゾル、アルミナゾル、エチルシリケート、ジルコニアアセテート、有機シリケート化合物の1種以上を5～15重量％と配合し、ミキサーで10分間混合し、混合粉体。お110℃で2時間乾燥させた後、10mmの篩に通したものとすることもできる。

【0029】溶射材料の粒度はいずれも10mm以下であり、溶射をLPG、灯油等の気体または液体燃料やコークス等の固形燃料を熱源とする火炎法によって行った。そして、溶射材料を搬送するガスは、O<sub>2</sub>、空気、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、Arや工場で発生するたとえば高炉ガス、コークス炉ガス、熱風炉ガスまたは転炉ガス等のうちの1種又は2種以上の組合せのものを用いた。

【0030】表2及び表3は、本発明の実施例における非酸化物と耐火材料の配合とその特性を比較例と共に示すものである。

【0031】

【表2】

(5)

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
溶 射 材	炭化珪素 (70%被膜)	6	50	75									20	10
	炭化珪素 (金属Al被膜)				50								20	10
	炭化珪素 (シリカ被膜)					50							10	10
	窒化珪素 (マグネシア被膜)						40							10
	窒化珪素 (金属Si被膜)							40						10
	窒化珪素 (70%被膜)								40					10
	硼化チタン (70% 鉄被膜)									60				
	硼化チタン (Fe-Cr 合金被膜)										60			
	硼化チタン (珪酸塩被膜)											60		
	炭化珪素 (コーティングなし)													
	窒化珪素 (コーティングなし)													
	硼化チタン (コーティングなし)													
	アルミナ	94	50	25	50	50	60	60	60	40	40	40	50	40
試 験 結 果	被覆面積 (%)	80	75	60	90	55	70	65	95	70	70	70	70	70
	付着率 (%)	95	88	84	90	90	93	93	93	87	87	87	90	87
	耐食性 (mm)	17	11	8	11	12	13	14	13	9	9	9	10	8
	耐熱衝撃性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

・被覆面積：(非酸化物粉末表面に被覆した面積) / (非酸化物粉末の表面積)

・付着率：溶射時にれんがに付着した割合  
(wt%) = (れんがに付着した量) / 供給量 × 100

・耐食性：スラグ溶射方式によった。1760°C × 5分、  
侵食された寸法 (mm) を示し、数値が大きい程耐食性に劣る。

・耐熱衝撃性：溶射後、空冷した溶射体組織を観察し、亀裂の発生状況により次のように区分した。

◎：亀裂なし      ○：亀裂わずかにあり

△：亀裂多し      ×：亀裂非常に多い

【表3】

(6)

9

10

		比 較 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
溶 射 材	炭化珪素 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 被膜)	1	90				50			10
	炭化珪素 (金属Al被膜)							50		10
	炭化珪素 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 被膜)									10
	窒化珪素 (マグネシウム被膜)									10
	窒化珪素 (金属Si被膜)									10
	窒化珪素 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 被膜)									10
	硼化チタン (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 鉄鉍被膜)									
	硼化チタン (Fe-Cr 合金被膜)									
	硼化チタン (珪酸塩被膜)								60	
	炭化珪素 (コーティングなし)			50						
	窒化珪素 (コーティングなし)				40					
	硼化チタン (コーティングなし)					60				
	アルミナ	99	10	50	60	40	50	50	40	40
試 験 結 果	被覆面積 (%)	80	70	60	75	85	10	25	40	30
	付着率 (%)	95	67	90	91	93	85	88	89	88
	耐食性 (mm)	24	31	48	45	50	48	50	51	49
	耐熱衝撃性	△	△	×	×	×	×	×	×	×

これらの表2及び表3から判るように、本発明による溶射剤は比較例のものに較べて、耐食性及び耐熱衝撃性の点で良好な結果が得られ、付着率についても高い水準に安定した値が維持され、耐食性及び耐熱衝撃性の大幅な改善が可能となった。

#### 【0032】

【発明の効果】本発明では、非酸化物の酸化を防止する処理を行なうことにより、非酸化物が持つ低膨張性、高

耐食性、高強度及び高耐摩耗性の特徴を十分に発揮させ、耐スパーリング性、耐食性及び熱間強度を大幅に向上させた溶射施工体の施工が可能となる。

【0033】また、このような改善によって、ライニングの形成や補修効果の向上のほか、工業窯炉の稼働率の向上及び補修工数の低減も可能となり、その経済効果は大きい。

30

フロントページの続き

(72)発明者 松尾 正孝

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号  
黒崎窯業株式会社内

(72)発明者 前田 一夫

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 加山 恒夫

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社技術開発本部内

(72)発明者 為廣 泰造

兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号  
ハリマセラミック株式会社内

(72)発明者 高橋 和男

兵庫県高砂市荒井町新浜1丁目3番1号  
ハリマセラミック株式会社内